Untersuchungen

über die

Methacrylsäure

und

eine neue aus der

Citronensäure entstehende Säure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen

vorgelegt

von

Ludwig Paul

aus Elberfeld.

Tübingen,

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

1876.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Fittig unternommen, und sage ich hiermit diesem, meinem hochverehrten Lehrer, für seine gütige Unterstützung, die er mir hierbei zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank.

Die von Fittig und Prehn [1]) dargestellte Crotonsäure war ihren äusseren Eigenschaften nach mit keiner der drei isomeren Crotonsäuren identisch.

Fittig sprach jedoch schon damals in Folge des Verhaltens dieser Crotonsäure gegen Kali die Vermuthung aus, dass diese Säure vielleicht identisch mit der Methacrylsäure von Frankland und Duppa [2]) sein könnte. Ich wurde desshalb von Herrn Prof. R. Fittig veranlasst das Verhältniss beider Säuren zu einander festzustellen und zu dem Zweck die Methacrylsäure von Frankland und Duppa in grösserer Menge darzustellen und eingehender zu untersuchen.

Frankland und Duppa [3]) gingen in ihrer Arbeit „Untersuchungen über Säuren aus der Acrylsäure-Reihe" von den Säuren der Milchsäure-Reihe (Oxysäuren) aus. Um letztere in Säuren der Acrylsäure-Reihe überzuführen, bedarf es der Wegnahme eines Moleküls Wasser. Diese geschieht in dem Fall durch Phosphorchlorür unter

1) Chem. Ber. VIII, 20.
2) Ann. 136, 14.
3) Ann. 136, 1.

Bildung von phosphoriger Säure. Die Genannten benutzten als Ausgangspunkt die Äther der Oxysäuren.

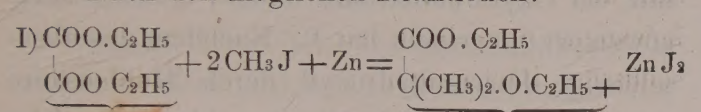
Da jedoch Frankland und Duppa kein eigentliches Verfahren angegeben haben, den Äthyläther der Oxyisobuttersäure darzustellen, sondern nur eine allgemeine Darstellungsweise von Äthern dieser Reihe [1]), so musste ich darauf bedacht sein die günstigen Bedingungen zu suchen, unter welchen sich der Äther dieser Säure bildet.

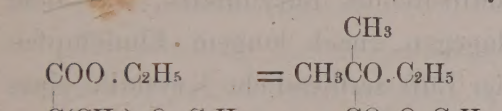
Es wurde der allgemeinen Darstellungsweise gemäss Oxaläther mit Jodmethyl und amalgamirtem Zink bei einer Temperatur von 40—60° in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler behandelt. Eine eigentliche Reaktion wurde nicht wahrgenommen, nur ein Gelbwerden der Mischung. Nach vierzehntägigem Erhitzen, wobei die Temperatur auf 70—85° gesteigert wurde, betrachtete ich die Reaktion als beendigt und destillirte das überschüssige, unzersetzt gebliebene Jodmethyl aus dem Wasserbade ab. Zum Rückstand wurde das dreifache Volumen Wasser gesetzt, und gleichzeitig das dadurch gebildete Zinkhydroxyd gefällt. Der grösste Theil der Flüssigkeit wurde nun abdestillirt, und das Zurückblei-

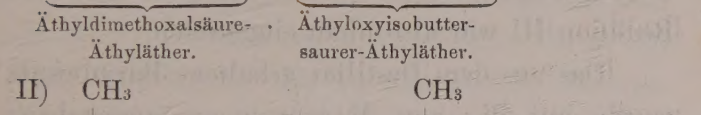
1) Ann. 135, 25.

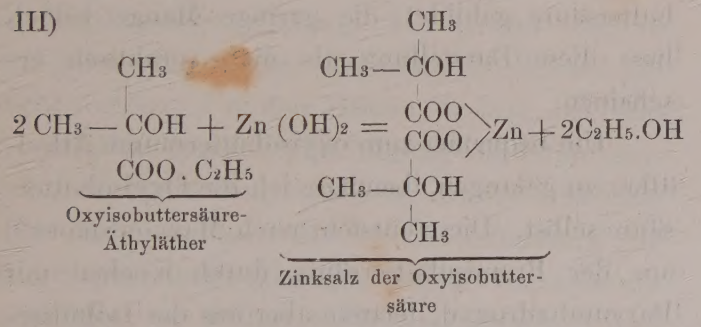
bende sowohl, wie auch das Destillat mit überschüssigem Baryumhydroxyd gekocht.

Nach den möglichen Reaktionen:









kann der Rückstand aus dem Zinksalz der Oxyisobuttersäure, Jodzink und Zinkhydroxyd bestehen, das Destillat aber aus dem neuen Äther,

Alkohol und Wasser. Durch beiderseitiges Kochen mit Baryumhydroxyd musste sich das Zinksalz der Oxyisobuttersäure bilden, welches Markownikoff untersucht hat [1]). Nachdem das überschüssige Baryumhydroxyd durch Kohlensäure ausgefällt war, erhielt ich aus obigem Destillat ein gut krystallisirendes Baryumsalz, aus dem Rückstand dagegen, nach langem Eindampfen schöne, an der Luft zerfliessliche Krystalle eines Baryumsalzes, die sich als Jodbaryum erwiesen. Reaktion III war also nicht eingetreten.

Das aus dem Destillat erhaltene Baryumsalz wurde auf die von Markownikoff angegebene Weise zersetzt, und die Säure daraus isolirt [2]). Dieselbe besass alle Eigenschaften der Oxyisobuttersäure. Es hatte sich also der Äther der Oxyisobuttersäure gebildet; die geringe Menge jedoch liess diese Darstellung als nicht praktisch erscheinen.

Um bequemer zum oxyisobuttersauren Äthyläther zu gelangen, benutzte ich die Oxyisobuttersäure selbst. Diese entsteht nach Markownikoff [3]) aus der Bromisobuttersäure durch Kochen mit Baryumhydroxyd, letztere aber aus der Isobutter-

1) Ann. 153, 233.
2) Ann. 153, 231.
3) Ann. 153, 229 und 230.

säure durch Behandeln mit Brom bei einer Temperatur von ungefähr 140° in zugeschmolzenen Röhren.

Was die Darstellung der Bromisobuttersäure betrifft, so bietet sie keinerlei Schwierigkeiten und verläuft im Allgemeinen nach den von Markownikoff gemachten Angaben.

Ein Theil der Bromisobuttersäure wurde genau nach dem Verfahren Markownikoff's mit Baryumhydroxyd gekocht, sämmtliches Baryum mit Schwefelsäure ausgefällt, und das Filtrat mit Äther ausgezogen. Es ist anzurathen, die verdünnte wässerige Lösung der Säure einzudampfen, damit man eine concentrirtere Lösung erhält, sonst bleibt ein ziemlicher Theil der Säure, selbst nach fünf- bis sechsmaligem Ausziehen mit Äther, in der wässerigen Lösung. Der Grund mag in der grossen Löslichkeit der Säure in Wasser gesucht werden. Um den kleinen Verlust, der beim Abdampfen durch Verflüchtigung der Säure entsteht, zu vermeiden, wurde bei der Verarbeitung eines anderen Theils der Bromisobuttersäure nur das überschüssige Baryum durch Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat stark eingedampft, durch concentrirte Salzsäure gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers erhält man über Schwefelsäure aus der sehr con-

centrirten wässerigen Lösung lange farblose, prismatische Krystalle der Oxyisobuttersäure.

Im Allgemeinen ist letzteres Verfahren dem ersteren vorzuziehen, da es ausser einer besseren Ausbeute ein reineres Präparat liefert.

Darstellung des Äthyläthers der Oxyisobuttersäure.

Es gelang nicht den Äthyläther der Oxyisobuttersäure durch Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren darzustellen, da das sich bildende Wasser zurückzersetzend auf den Äther wirkte und denselben wieder in Alkohol und Säure zerlegte. Bei der fractionirten Destillation des so erhaltenen Produktes blieb eine ölige Flüssigkeit in der Destillirkugel zurück, die nach dem Erkalten erstarrte und als Oxyisobuttersäure erkannt wurde. Es musste also ein anderer Weg zur Darstellung des Äthers eingeschlagen werden. Dazu wurde das Kaliumsalz benutzt, welches eine harte durchscheinende, an feuchter Luft leicht zerfliessliche Masse bildet. Um alles Wasser fern zu halten, wurde das Salz bei 130° in den flüssigen Zustand übergeführt und so mit überschüssigem Jodmethyl in Einschmelzröhren eingefüllt. Nach ungefähr

sechsstündigem Erhitzen auf 120—130°, wurde der ganze Inhalt der Röhren in einen gut schliessenden Glascylinder gebracht, der gebildete Äther abgehoben, und der Jodkalium-Niederschlag mehrmals mit gewöhnlichem Äther ausgezogen. Die so erhaltene ätherische Lösung des neuen Äthers wurde der Destillation unterworfen, wobei der gewöhnliche Äther und das überschüssige Jodäthyl zuerst aus dem Wasserbade abdestillirt, dann das Zurückgebliebene von 10 zu 10° fractionirt wurde. Die grösste Menge ging zwischen 150—160° über, bei weiterer Fractionirung von 3 zu 3° sammelte sich das Hauptprodukt in der Fraction von 149—151° an und aus dieser konnte leicht der reine Äther isolirt werden, dessen Siedepunkt bei 150° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) gefunden wurde.

Der Äthyläther der Oxyisobuttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch entfernt an den des Oxaläthers erinnert. Durch Wasser wird er, wie schon bemerkt, in Oxyisobuttersäure und Alkohol zersetzt.

Darstellung des Äthyläthers der Methacrylsäure.

Zu den weiteren Versuchen mit dem Äther wurde die von 150—160° aufgefangene Fraction

genommen. Dieselbe wurde mit mehr als einem Viertel der äquivalenten Menge Phosphorchlorür im Wasserbad am aufsteigenden Kühler so lange erhitzt, bis eine sichtbare Salzsäure-Entwicklung nicht mehr stattfand. Bei grösseren Quantitäten ist es rathsam das Phosphorchlorür nach und nach zuzusetzen und die anfängliche Reaction durch Abkühlung zu mässigen. Das Produkt, welches aus dem neuen Äther, phosphoriger Säure und unzersetztem Phosphorchlorür besteht, wurde in eine Destillirkugel gebracht und alles was bis 180° überging, aufgefangen (Quecksilberkugel in der Flüssigkeit). Ein höheres Erhitzen kann leicht zu einer Zersetzung der phosphorigen Säure und somit zu einer Explosion führen. Gleichzeitig wurde dabei eine Abscheidung rothen Phosphors bemerkt, welcher der syrupdicken Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe ertheilte. Das so erhaltene Destillat wurde von dem unzersetzten Phosphorchlorür so weit befreit, dass bei dem späteren Fractioniren das Thermometer fast sofort auf 120° stieg. Hierbei blieben nach jeder Destillation harzige Produkte zurück, die namentlich dann auftraten, wenn concentrirte Salzsäure zugegen war und welche allem Anscheine nach Polymere der Methacrylsäure sind. Dieselbe Erscheinung wurde von Fittig und Prehn beobachtet und trägt we-

sentlich zur Verminderung der Ausbeute bei. Dass aber die Salzsäure nicht allein polymerisirend wirkt, sondern noch andere unaufgeklärte Bedingungen obige Veränderungen herbeiführen, beweist schon die Thatsache, dass sich selbst nach Entfernung der Salzsäure, durch trocknes, zusammengeballtes kohlensaures Kali, harzige Produkte bei der Destillation abschieden. Zudem tritt dasselbe bei später zu beschreibenden Operationen ein, wo die in Arbeit genommenen Körper nicht mit Salzsäure in Berührung kommen.

Zwischen 120 und 130° schien der Siedepunkt des neuen Äthers zu liegen, weil diese Fraction die grösste war. Der Siedepunkt wurde zwischen 120 und 124° gefunden. Denselben genauer zu bestimmen war einstweilen unmöglich, da ich bei dem ohnehin schon geringen Material durch fortwährendes Fractioniren unter Bildung jener harzigen Produkte Verluste erlitt.

Der Äthyläther der Methacrylsäure ist eine farblose Flüssigkeit, die einen unangenehmen, kopfschmerzerzeugenden Geruch besitzt, welcher von Frankland und Duppa als der ekelerregende Geruch „abgewelkter Pilze“ bezeichnet wurde. Mit Wasser und Kali zersetzt er sich schwer, leichter bei Gegenwart von Alkohol.

Umwandlung des Äthers in die Säure.

In Anwendung wurde das Produkt von 120 bis 130° genommen und genau nach Frankland und Duppa's Angaben mit alkoholischem Kali am aufsteigenden Kühler so lange erhitzt, bis weder zwei Schichten, noch der Geruch des Äthers wahrgenommen wurden. Auch hier fand jene Polymerisirung statt und wie es schien in grösserem Massstabe, ein Zeichen, dass, wie schon vorher bemerkt, die Salzsäure allein nicht jene Umwandlung bedingt. Nachdem die Zersetzung nach obigen Merkmalen beendigt war, wurde der Alkohol verdampft und die Lösung des methacrylsauren Kali's filtrirt. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, stark verdünnt, und die so frei gewordene Methacrylsäure mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat wurde schwach erwärmt und mit gepulvertem Kalkspath neutralisirt, das so erhaltene Kalksalz durch Eindampfen und Filtriren der Lösung von einer kleinen Menge gelösten kohlensauren Kalks befreit und dann zur Krystallisation gestellt. Es krystallisirte in federartig gruppirten Büscheln und glich vollständig dem von Fittig und Prehn dargestellten Kalksalz der Crotonsäure aus Citraconsäure.

Aus dem krystallisirten Kalksalz sowohl, wie

auch aus der Mutterlauge desselben wurde die Methacrylsäure durch Zersetzen mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Reaktion wurde durch verdünnte Salzsäure und in der Kälte ausgeführt, wobei ein Überschuss von ersterer vermieden wurde. Bei der Zersetzung des Kalksalzes schieden sich zuerst Öltropfen ab, die sich so fest an die Krystalle desselben anlagerten, dass sie die letzteren anfangs der Reaktion entzogen. Bei ruhigem Stehen in der Kälte schied sich die Säure in langen farblosen Nadeln aus. Dieselbe Art und Weise des Ausscheidens kommt der von Fittig und Prehn dargestellten Crotonsäure zu. Sie wurde schnell filtrirt und mit einigen Tropfen kalten Wassers ausgewaschen. Durch tüchtiges Abpressen wird sie vollkommen rein, vollkommen trocken aber durch Stehenlassen über Schwefelsäure erhalten, nur darf dies nicht zu lange geschehen, da sich die Säure selbst bei 0° sehr stark verflüchtigt. Leider konnte bei der Destillation der Siedepunkt nicht genau bestimmt werden, da die Quantität der Säure dazu nicht ausreichte, wohl aber wurde das Destillat, welches man über Schwefelsäure erstarren liess, zur Schmelzpunkt-Bestimmung benutzt. Derselbe wurde nach vielen Versuchen bei 16° gefunden.

Die Methacrylsäure krystallisirt in langen farb-

losen Nadeln, besitzt einen eigenthümlichen, ranziger Butter ähnlichen Geruch und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie löst sich sehr leicht in Äther und Wasser; die geschmolzene Säure sinkt im Wasser unter.

Alle diese Eigenschaften, welche mit denen der Crotonsäure von Fittig und Prehn übereinstimmen, nicht aber mit den Angaben von Frankland und Duppa, lassen keinen Zweifel mehr, dass die beiden Säuren identisch sind und die Eigenschaften der Methacrylsäure von Frankland und Duppa nicht richtig angegeben sind.

Das Filtrat der Säure, so wie auch die übrigen Rückstände derselben, wurden mit Äther ausgezogen, und die nach dem Abdestilliren des Äthers erhaltene concentrirte wässerige Lösung der Säure zur Darstellung eines Baryumsalzes benutzt, indem dieselbe bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt neutralisirt wurde.

Baryumsalz.

Beim Eindampfen einer verdünnten wässrigen Lösung scheidet es sich in Form eines weissen Niederschlages aus. Wird das so ausgeschiedene Baryumsalz abfiltrirt, so fällt aus der Mutterlauge beim Stehen über Schwefelsäure ein anderer Theil desselben in derselben Form aus. Das auf dem

Filtrum gesammelte Baryumsalz lässt sich mit Leichtigkeit durch einige Tropfen kalten Wassers auflösen. Die Unfähigkeit des Baryumsalzes aus Wasser zu krystallisiren veranlasste weitere Versuche, die Krystallisationsfähigkeit desselben aus Alkohol zu untersuchen. Zu dem Zweck wurde die Lösung zur Trockniss verdampft und eine kleine Menge des Salzes in viel Wasser gelöst. Die heiss filtrirte alkoholische Lösung schied beim Erkalten das Baryumsalz in Form eines flockigen Niederschlages aus. Auch eine mit einigen Tropfen Alkohol versetzte wässrige Lösung liess nichts auskrystallisiren. Die Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes in Alkohol wurde nun weiter zur Reindarstellung benutzt, indem man dasselbe aus seiner concentrirten wässrigen Lösung in Form eines weissen Niederschlags ausfällte. Das abfiltrirte, mit wenig Alkohol ausgewaschene Baryumsalz, wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

Die Analyse ergab:

0,42215 gr. trocknes Salz gab. mit $H_2 SO_4$ 0,3188 gr. $Ba SO_4$

Berechnet nach der Formel $(C_4 H_5 O_2)_2 Ba$ = 44,62 % Ba

Gefunden: 44,39 „ „

Zu weiteren Versuchen reichte die nach der eben beschriebenen Methode von Franklard und Duppa dargestellte Methacrylsäure nicht aus. Da aber diese Methode einestheils zu ihrer Ausführung viel Zeit beanspruchte, anderntheils eine zu geringe Menge Methacrylsäure lieferte, so sah ich mich veranlasst den von Fittig und Prehn angegebenen Weg einzuschlagen. Die Genannten gingen nämlich von den Citra- und Mesamonochlorsubstitutionsprodukten der Brenzweinsäure aus, welche durch Basen in der Art zersetzt werden, dass sich unter Chlorwasserstoff- und Kohlensäureabspaltung eine Säure bildet, die von Swart's zwar als Crotonsäure erkannt, von Fittig und Prehn jedoch erst näher untersucht und isolirt wurde.

Im vorhergehenden Theil meiner Arbeit glaube ich die Identität dieser Crotonsäure mit der Methacrylsäure von Franklard und Duppa nachgewiesen zu haben. Es lag daher nun kein Hinderniss mehr im Wege, die Methacrylsäure nach dieser besseren Methode darzustellen und eingehender zu untersuchen.

Zu dem Zweck wurde ein Kilogr. Citronensäure in Portionen von je 100 gr. rasch und bei möglichst hoher Temperatur destillirt, weil man so die grösste Ausbeute von Citraconsäure erhält. Das

in der ersten Vorlage angesammelte Produkt zeigte zwei Schichten. Die obere, eine wässrige Lösung von Citraconsäure, wurde abgehoben, und das zurückgebliebene, fast reine Citraconsäureanhydrid fractionirt destillirt, wobei das zwischen 190—215° Übergehende gesondert aufgefangen wurde. Zu dem bei 215° gebliebenen Rückstande wurde das zwischen 100—190° Übergegangene, ferner das in der zweiten Vorlage enthaltene Produkt, und endlich der Rückstand, der beim Abdampfen des Inhalts der dritten mit Wasser gefüllten Vorlage zurückblieb, gebracht, und die Fractionirung wiederholt. Das Produkt zwischen 100—190° sowohl, als auch der Rückstand wurden einer besonderen Verarbeitung unterworfen, auf deren Resultate ich später noch zurückkommen werde.

Das bei 190—215° übergegangene, ziemlich reine Citraconsäureanhydrid wurde derselben Behandlung unterworfen, die Fittig und Prehn benutzten, um es in Methacrylsäure zu verwandeln. Bemerken möchte ich nur, dass bei dem Verhältniss gleicher Volumina Salzsäure und Citraconsäureanhydrid, einestheils Anhydrid unzersetzt blieb, anderntheils aber viel Mesaconsäure gebildet wurde. Die Eigenschaft der Citraconsäure mit den Wasserdämpfen flüchtig zu sein, war die Ursache, dass als die mit Wasser abdestillirte Methacryl-

säure mit Kalkspath neutralisirt, und die Lösung verdunstet wurde, sich regelmässig auch citraconsaurer Kalk abschied, von dem das methacrylsaure Salz nur schwierig getrennt werden konnte. Um dieses zu verhindern, wendete ich auf ein Volumen Anhydrid zwei Volumina Salzsäure an und erzielte bessere Resultate.

Behandlung der Methacrylsäure mit Natriumamalgam.

Über das Verhalten der Glieder der Ölsäurereihe gegen Wasserstoff im status nascendi weichen die Angaben verschiedener Chemiker noch immer ziemlich weit von einander ab.

Während Linnemann[1]) die Acrylsäure durch nascenten Wasserstoff (aus Schwefelsäure und Zink) vollständig in Propionsäure übergeführt hat, stellten Caspary und Tollens[2]) die Acrylsäure aus der β-Bibrompropionsäure unter den gleichen Verhältnissen dar.

Zwei in demselben Laboratorium ausgeführte Versuche führten ebensowenig zu übereinstimmenden Resultaten. So führt Körner[3]) an, dass es ihm

1) Ann. 171, 291. Chem. Ber. VI, 1520.
2) Ann. 167, 240,
3) Ann. 137, 233.

nicht gelungen sei, durch nascirenden Wasserstoff die Crotonsäure, selbst nach wochenlanger Behandlung, in Buttersäure überzuführen, und dass dies Verhalten analog dem der Angelikasäure zu sein scheine, die sich zwar additionell mit zwei Atomen Brom vereinigt, aber mit Natriumamalgam keine Veränderung erleidet.

Im Widerspruch mit der Körner'schen Angabe ist es Bulk[1]) dagegen gelungen, die Crotonsäure durch nascirenden Wasserstoff vollständig, sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung, in Buttersäure zu verwandeln.

In Bezug auf die Methacrylsäure deuten schon die Versuche von Geromont[2]) die Möglichkeit eines Überganges in die dazu gehörige Fettsäure hin. Bestimmtes lässt sich aber daraus nicht schliessen.

Es wurde methacrylsaures Natrium in nicht zu verdünnter Lösung zwei Tage lang in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt. Damit die Reaction energischer und durchgreifender verlaufe, wurde häufig umgeschüttelt, mehrmals vom ausgeschiedenen Quecksilber abgegossen und die stark alkalische Reaction zuweilen durch Schwefelsäure abgestumpft. Die filtrirte Lösung wurde nach dem

---

1) Ann. 139, 62. Jahresber. 1866, 315.
2) Chem. Ber. V, 492.

Ansäuern mit Schwefelsäure so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Nach der Neutralisation mit Kalkspath wurde die Lösung soweit eingedampft, bis sich eine feine Haut auf der Oberfläche derselben bemerkbar machte. Bei mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte dann ein Salz in schönen langen, durchsichtigen prismatischen Nadeln heraus, das sich schon der äusseren Form nach als isobuttersaures Calcium zu erkennen gab. Von demselben wurde eine Wasser- und Kalkbestimmung ausgeführt. Die Analyse der lufttrockenen Krystalle ergab folgende Resultate:

0,2456 gr. Salz verloren beim Erhitzen 0,0721 gr. H_2O.

Berechnet für 5 aq:	Gefunden:
29,605 % H_2O.	29,357 % H_2O.

0,2456 gr. Salz gaben mit Schwefelsäure 8,1111 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4Ca + 5$ aq:	Gefunden:
13,158 % Ca.	13,273 % Ca.

Demnach kommt dem luftrocknen Salz die Zusammensetzung $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ zu. Mit diesem Wassergehalt krystallisirt aber nur das iso-

buttersaure Salz, nicht das der normalen Buttersäure. Von dem letzteren unterscheidet sich das analysirte Salz aber auch dadurch ganz wesentlich, dass es in heissem Wasser viel leichter als in kaltem löslich ist.

Die Methacrylsäure geht demnach beim Behandeln mit Natriumamalgam in wässriger Lösung in der Kälte leicht und vollständig in Isobuttersäure über.

Über die Einwirkung von concentrirter Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Methacrylsäure.

Die zu diesen Versuchen benutzte Methacrylsäure wurde aus dem Natriumsalz derselben dargestellt. Letzteres wurde aus dem Kalksalz durch Füllung mit kohlensaurem Natrium erhalten. Das Filtrat vom kohlensauren Kalk wurde zur Trockne verdampft, und das so erhaltene trockne Natriumsalz im Reagensglase durch Schwefelsäure zersetzt.

Da sich durch Bildung der oben bereits erwähnten harzigen, wahrscheinlich polymeren Massen die Säure zum weiteren Gebrauch nicht abscheiden liess, so wurde das Ganze in eine Destillirkugel gebracht, und die Säure mit dem gebildeten Wasser abdestillirt. Bei späteren Versuchen der Art wurde letztere Operation gleich angewandt, um

die Säure abzuscheiden. In dem Destillat, aus einem Gemisch von Wasser und Methacrylsäure bestehend, wurde Chlorkalium aufgelöst, wodurch zwei Schichten entstanden, die untere eine concentrirte Lösung von Chlorkalium, die obere reine Methacrylsäure; letztere wurde abgehoben.

Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Zu dem einen Theil der Methacrylsäure wurde überschüssige concentrirte Jodwasserstoffsäure gebracht. Hierbei erhielt ich eine klare Lösung, welche nach langem Stehen, selbst in Eis nichts abschied. Desshalb wurde dieselbe in eine Schale gebracht und so lange auf dem Wasserbade verdampft, bis sich nach dem Erkalten kleine feste Partikelchen am Rande des Schälchens zeigten. Ganz fest wurde die Masse erst nach einigen Monaten über Schwefelsäure und Kali. In Wasser gebracht schmolz ein Theil zu einem weissen Öltropfen, ein anderer löste und schied sich beim Abkühlen in Form einer weissen Trübung aus, nach längerem Stehen in Eis aber in feinen farblosen Nadeln. Diese ergaben, über Schwefelsäure getrocknet, den Schmelzpunkt 36°.

Es war möglich, dass die Jodisobuttersäure, mit der man es offenbar zu thun hatte, erst in der

Wärme, beim Abdampfen gebildet worden war. Um zu erfahren, ob sich dieselbe auch schon in der Kälte bildet und bei dem ersten Versuche vielleicht nur ein zu grosser Überschuss von Jodwasserstoffsäure die Ausscheidung verhindert habe, behandelte ich einen anderen Theil reiner Methacrylsäure mit weniger concentrirter Jodwasserstoffsäure. Es blieben zwei Schichten, die aber verschwanden, als Jodwasserstoffsäuregas in die Mischung geleitet wurde. Nach einigen Tagen schieden sich aus dieser klaren, durch Jod roth gefärbten Lösung, schöne wohlausgebildete, zu einem Büschel gruppirte, farblose Prismen ab, deren Kanten zum Theil abgestumpft waren. Auf Filtrirpapier gebracht und mit einigen Tropfen kalten Wassers vom Jod befreit, ergaben sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 36°. Die Jodbestimmung mittelst Natriumamalgam zeigte, dass diese Krystalle reine Jodisobuttersäure $C_4 H_7 JO_2$ waren.

0,2906 gr. gaben 0,3182 Ag J = 0,1720 gr. J.

Berechnet:	Gefunden:
59,34 % J.	59,19 % J.

Die Jodisobuttersäure löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und scheidet sich aus dieser Lösung in tafelförmigen Krystallen aus.

Einwirkung von concentrirte Bromwasserstoffsäure.

Ein anderer Theil der Methacrylsäure wurde mit concentrirter Bromwasserstoffsäure behandelt, wobei ebenfalls eine vollkommene Lösung eintrat. Eine augenscheinliche Polymerisirung der Säure wurde nicht wahrgenommen. Nach einiger Zeit schieden sich Öltropfen ab, die späterhin zum Theil fest wurden, oder feste Theilchen ausschieden. Da sich bei weiterem Stehen in Eis nichts mehr abschied, und auch das flüssige Produkt nicht fest wurde, so wurden beide Produkte, das feste und das flüssige, über Schwefelsäure und Kali gestellt. Aber auch jetzt blieb noch ein Theil flüssig, so dass ich anfänglich zu der Annahme kam, es hätten sich zwei gebromte Säuren, eine flüssige und eine feste, gebildet. Da die Menge des flüssig gebliebenen Theils zu gering war, um Versuche damit anstellen zu können, so trennte ich dasselbe vom festen durch Abpressen zwischen Fliesspapier. Letzteres wurde in Wasser gelöst, und die filtrirte klare Lösung über Schwefelsäure verdunstet, wobei ich aber zu wenig von dem fraglichen Produkte erhielt, um weiter damit operiren zu können.

Ein zweiter genau so angestellter Versuch lieferte dieselben Resultate. Diessmal verfuhr ich in

der Weise, dass ich den abgepressten festen Theil nicht in Wasser, sondern in Schwefelkohlenstoff zu lösen versuchte, jedoch ohne Erfolg, indem fast Alles ungelöst auf dem Filter zurückblieb. In Folge dessen kehrte ich wieder zum Wasser als Lösungsmittel zurück. Hierbei ging der vollständigen Lösung ein Weichwerden durch die ganze Masse voran. Die filtrirte Lösung wurde wieder über Schwefelsäure verdunstet, wobei das Filtrat immer dickflüssiger wurde und endlich von den Rändern des Gefässes an strahlenförmig amorph und glasartig erstarrte. Beim Versuch den Schmelzpunkt davon zu bestimmen, um dadurch die Identität mit der Bromisobuttersäure von Markownikoff nachzuweisen, stellte sich heraus, dass ich es gar nicht mit der gehofften Bromisobuttersäure zu thun hatte, da sich die Substanz bei 173° aufblähte und zersetzte. Dieses Verhalten kommt der Bromisobuttersäure nicht zu, da dieselbe ohne Zersetzung bei 45° schmilzt. Auffällig war schon die Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, und wenn sich überhaupt Bromisobuttersäure gebildet hatte, so war sie jedenfalls im Schwefelkohlenstofffiltrat. Was nun jenen amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Körper anbetrifft, so steht er jedenfalls in nahem Zusammenhang mit jenen harzigen Zersetzungsprodukten der Methacrylsäure, die bei den

verschiedensten Operationen auftreten und wahrscheinlich als Polymere derselben anzusehen sind. Er löst sich in kohlensaurem Natron unter Kohlensäureentwicklung und wird durch Salzsäure als amorpher weisser Körper ausgefällt. Seine saure Natur ist also unzweifelhaft.

Das vorher erwähnte Schwefelkohlenstofffiltrat hinterliess nach dem Verdunsten eine schwer bewegliche Flüssigkeit, die weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 0° erstarrte. Erst in einer Kältemischung trat ein Erstarren ein, und dann blieb die Masse bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure fest. Auch hier misslang der Versuch den Schmelzpunkt zu bestimmen, da die Substanz schon beim Füllen des Schmelzpunktröhrchens schmolz.

Von dem Gedanken ausgehend, dass der unregelmässige Verlauf der Reaction möglicher Weise durch eine etwaige Verunreinigung der Methacrylsäure veranlasst worden sein könnte, stellte ich jetzt einen dritten Versuch mit ganz reiner krystallisirter Methacrylsäure an. Die Krystalle lösten sich langsam in der concentrirten Bromwasserstoffsäure auf. Nach langem Stehen über Schwefelsäure und Kali nahm die Lösung eine syrupdicke Consistenz an, schied aber, selbst im Vacuum, nichts aus. Erst in einer Kältemischung

erstarrte die ganze Masse zu weissen nadelförmigen Krystallen. Der Versuch, dieselben abzupressen und den Schmelzpunkt davon zu bestimmen, war leider in Folge eines Unfalls nicht auszuführen. Sehr wahrscheinlich hatte ich es hier mit ganz reiner Bromisobuttersäure zu thun, deren Festwerden sich nur in Folge eines Gehalts an Bromwasserstoffsäure verzögerte, indem letztere hartnäckig Wasser gebunden hielt. In recht eclatanter Weise aber zeigte dieser Versuch, wie ganz anders sich die ganz reine Methacrylsäure gegen concentrirte Bromwasserstoffsäure verhält; sie wird nicht polymerisirt. Jene bei früheren Versuchen sich ausscheidenden flüssigen und festen Produkte sind zum grössten Theile in Folge der Polymerisirung der Methacrylsäure entstanden, und wenn sich überhaupt Bromisobuttersäure gebildet hatte, so musste sie grösstentheils noch in der Bromwasserstoffsäure gelöst sein. Um dieses zu prüfen, wurde die durch Asbest filtrirte Lösung über Schwefelsäure und Kali verdunstet.

Zur Kenntniss des Äthyläthers der Methacrylsäure.

Der Versuch, den Äther aus dem Silbersalz und Jodmethyl darzustellen misslang. Es wurde reines methacrylsaures Silber mit überschüssigem

Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren vier Stunden lang bei 100° erhitzt. Die obere klare Flüssigkeit wurde von dem ausgeschiedenen Jodsilber getrennt, letzteres mit gewöhnlichem Äther ausgezogen, der Äther abdestillirt und der Rückstand mit dem klaren abgehobenen Theil fractionirt. Ich erhielt nur Spuren des neuen Äthers, da sich fast alles beim Versuch zu destilliren polymerisirte und im Kolben in Form eines gallertartigen, durchsichtigen Körpers zurückblieb. Ähnlich verhält sich der von Caspary und Tollens[1]) dargestellte Acrylsäure-Allyläther, und es zeigt der Methacrylsäure-Äthyläther, dass auch ungesättigte Verbindungen aus zwei Atomgruppen bestehend, wovon die eine zu den gesättigten gehört, eben so leicht polymerisirt werden. Wegen dieses Verhaltens wurde von einer weiteren Untersuchung des Äthers abgesehen.

Über die „Xeronsäure".

Bei Gelegenheit der von Fittig und Prehn[2]) angestellten Untersuchung über die aus der Citraconsäure entstehende Crotonsäure, wurde beim Verdunsten des crotonsauren Kalks ein zweites sich zuerst abscheidendes, schwerlösliches Kalksalz wahr-

1) Ann. 167, 250.
2) Chem. Ber. VIII, 20.

genommen. Dasselbe lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure eine flüssige, bei 242° constant siedende Säure. Ferner wurde gefunden, dass diese neue Säure nicht bei der Einwirkung der Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid entstanden, sondern dass sie ein dem Citraconsäureanhydrid beigemengtes Zersetzungsprodukt der Citraconsäure war. Die von Prehn ausgeführten Elementaranalysen des Silbersalzes und der Säure, sowie die Kalk-, Baryt- und Silberbestimmungen gaben keinen klaren Aufschluss über die Natur der Säure. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Fittig habe ich die Untersuchung dieser neuen Säure wieder aufgenommen und erlaube mir in Nachstehendem die Resultate mitzutheilen.

Um die Säure zu erhalten, wurden die Rückstände, welche bei der Destillation des Citraconsäureanhydrids blieben, mit dem ersten, zwischen 100 und 190° aufgefangenen Produkt vereinigt und destillirt. Dabei sammelte sich die neue Verbindung, welche mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, theils in Form von gelben Öltropfen am Boden der Vorlage an, theils aber blieb sie in Form kleiner Öltröpfchen in dem Wasser suspendirt, wodurch letzterem eine milchichte Trübung ertheilt wird. Sobald bei 100° nichts mehr übergeht, steigt die Temperatur, und unter stetigem

Schwanken der letzteren geht ein Gemisch von Wasser, Citraconsäureanhydrid und Xeronsäure über. Zu dem Rückstand, der aus einer theerigen Masse besteht und der namentlich noch viel von der hochsiedenden Xeronsäure enthält, bringt man nun wieder das Destillat von 100—190° und fractionirt in der angegebenen Weise so lange, bis die Ausbeute der zu gewinnenden Produkte anfängt gering zu werden.

Alles nun, was bis 100° übergegangen ist, wird mit fein gepulvertem Kalkspath neutralisirt, die so erhaltene Kalksalzlösung heiss abfiltrirt und verdunstet. Dabei scheidet sich das Kalksalz der Xeronsäure rein in schaumartigen Massen auf der Oberfläche, ähnlich wie der normale buttersaure Kalk, ab. Es wird abfiltrirt und um etwa vorhandenen citraconsauren Kalk zu entfernen, da immer eine kleine Menge Citraconsäure mit übergeht, mit heissem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat weiter eingedampft. Das reine, getrocknete Kalksalz wird im Reagensglase mit Salzssäure zersetzt, das ausgeschiedene Öl abgehoben und durch Destillation vollständig gereinigt. Dabei geht es constant bei 242° über und sammelt sich in der Vorlage als eine völlig farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit an, welche in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Eine Analyse von der so erhaltenen Ver-

bindung ergab dieselbe procentische Zusammensetzung, welche Prehn früher gefunden hatte.

0,19405 gr. gaben 0,44635 gr. CO_2 = 62,732 % C.
„ „ „ 0,1189 „ H_2O = 6,808 % H.

Silbersalz.

Dasselbe entsteht durch Fällen eines löslichen Salzes mit salpetersaurem Silber. Am besten eignet sich dazu das Ammoniaksalz. Ich versetzte einen Theil jenes bei 242° übergegangenen Produktes mit verdünntem, wässrigem Ammoniak und bekam bei gelinder Erwärmung unter stetigem Umrühren eine klare Lösung. Diese wurde bis zur schwach alkalischen Reaktion verdampft. Bei weiterer Verdunstung tritt bald eine Trübung ein, veranlasst durch das Ausscheiden der Säure in kleinen Öltröpfchen. Auf Zusatz von Ammoniak erfolgt bei gleicher Behandlung wieder Lösung. Wurde diese Eigenschaft ausser Acht gelassen, so resultirte ein Silbersalz, welches bei der Analyse einestheils zu wenig Silber, anderntheils aber zu viel Kohlensäure lieferte. Ich liess jetzt bis ungefähr 30° erkalten und erhielt auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen käsigen, sich schnell absetzenden Niederschlag von xeronsaurem Silber. Das unter dem Exsiccator getrocknete Salz

ist lichtbeständig und zersetzt sich bei 100° unter starkem Bräunen. In kaltem Wasser löst es sich kaum, in heissem in geringer Menge.

Das bei 70° getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,2089 gr. gaben 0,1890 gr. CO_2 = 24,675 % C.
„ „ „ 0,05345 „ H_2O = 2,838 „ H.

2) 0,1932 gr. gaben 0,1743 gr. CO_2 = 24,606 % C.
„ „ „ 0,0469 „ H_2O = 2,690 „ H.

1) 0,2107 gr. gaben 0,1166 gr. Ag = 55,334 % Ag.
2) 0,2613 „ „ 0,1448 „ „ = 55,410 „ „

Kalksalz.

Wurde die vorher erwähnte schwach ammoniakalische Lösung der Säure mit einer Chlorcalciumlösung versetzt, so blieb das Gemisch anfangs klar, schied jedoch bei gelindem Erwärmen einen Theil des gebildeten Kalksalzes in jener schaumartigen Form ab. Das abfiltrirte, mit kaltem Wasser ausgewaschene Kalksalz, ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Resultate:

Bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verlor es ungefähr ein mlgr. an Gewicht.

0,2914 gr. des so getrockneten Salzes ergaben
0,1143 gr. Ca SO_4 = 17,564 % Ca.

Das Filtrat von dieser Abscheidung lieferte weiter eingedampft eine neue Menge von Kalksalz.

0,2009 gr. des unter dem Exsiccator getrockneten Salzes nahmen

bei 100° um 0,0011 gr.,
„ 130° „ 0,0127 „ ab.

0,1998 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben

0,1204 gr. Ca SO_4 = 17,71 % Ca.

0,1871 gr. des bei 103—140° getrockneten Salzes gaben

0,1204 gr. Ca SO_4 = 18,93 % Ca.

Diese verschiedenen analytischen Resultate der Säure und deren Salze stehen nicht miteinander in Übereinstimmung. Die für das Silbersalz aufstellbare Formel C_4 H_5 O_2 Ag stimmt nur dann mit der Säure überein, wenn man erstere Formel verdoppelt und die bei 242° siedende Verbindung, welche bisher als Säure betrachtet wurde, als das Anhydrid derselben ansieht. Aus dem Mittel der

gefundenen Resultate des Silbersalzes ergibt sich dann:

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ag_2$:
24,64 % C	24,87 % C
2,76 „ H	2,59 „ H
55,37 „ Ag	55,96 „ Ag

Der eigentlichen Xeronsäure käme dann die Formel $C_8 H_{12} O_4$, dem Anhydrid aber dieselbe minus $H_2O = C8 H_{10} O_3$ zu.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_{10} O_3$:
62,732 % C	62,33 % C
6,808 „ H	6,49 „ H

In dem Kalksalz ist ein Molekul Krystallwasser enthalten:

1) 0,2914 gr. bei 100° getrocknet = 17,56 % Ca.
2) 0,2998 „ „ „ „ = 17,71 „ Ca.
berechnet auf $C_8 H_{10} O_4 Ca + H_{20}$: 17,54 % Ca.
3) 0,1871 gr. bei 130—140° getrocknet = 18,93 % Ca.
Berechnet auf $C_8 H_{10} O_4 Ca$: 19,05 % Ca.

Was den Krystallwassergehalt anbelangt, so gaben 0,1998 des bei 100° getrockneten Salzes bei 130—140° 0,0127 gr. Wasser ab.

Gefunden:	Berechnet für ein mol. H_2O:
6,3 % H_2O	7,8 % H_2O.

Der zu niedrig gefundene Wassergehalt macht es wahrscheinlich, dass das Salz bei 130—140° noch nicht vollständig wasserfrei wird. Nach Bestimmungen, die später noch vom Herrn Professor Dr. Fittig ausgeführt worden sind, verliert das bei 100° getrocknete Salz beim Erhitzen auf 170° genau ein Molekul Wasser.

Dem Baryumsalz, welches in seinem Verhalten die grösste Ähnlichkeit mit dem Calciumsalz zeigt, kommt nach Herrn Professor Dr. Fittig's Analysen die Formel $C_8 H_{10} O_4 Ba + {}^1/_2 H_2O$ zu. Es verliert das Wasser bei 130°.

Ein Versuch, der so recht klar legte, dass das bei 242° siedende Produkt keine wirkliche Säure ist, soll in folgendem Platz finden:

Ungefähr ein halbes Gramm dieses Produktes wurde im Reagensglase mit kohlensaurem Natron zusammengebracht. Weder ein Lösen noch ein Aufbrausen erfolgte, nur nach einigen Stunden zeigten sich einzelne kleine Bläschen, die wohl von Kohlensäure herrühren konnten. Nach ungefähr 24 Stunden war kaum die Hälfte des Öles gelöst, trotzdem die Lösung immer stark alkalisch gehalten und oft umgeschüttelt wurde. Beim Kochen löste sich Alles klar auf. Versetzte ich die so erhaltene klare Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure, so trat im ersten Augen-

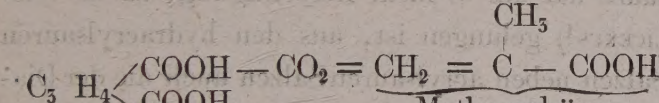
blick keine Veränderung ein. Nach einiger Zeit schied sich jedoch die Säure, oder vielmehr deren Anhydrid, in Form einer Trübung aus, die sich beim Schütteln in gelblichen Öltropfen absetzte. Dieses Verhalten gegen ausgeprägte Basen entspricht nicht dem Charakter einer Säure, sondern dem eines Anhydrids, welches bei Gegenwart von Basen Wasser aufnimmt und die Säure, resp. deren Salze bildet.

Es tritt uns hier zum ersten Male ein solcher Fall in der organischen Chemie entgegen, dass eine zweibasische Säure nur in ihren Salzen existirt und beim Freimachen aus denselben in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Nur Kekulé [1]) beobachtete eine ähnliche Zersetzung der Monobromcitraconsäure, die beim Eindampfen im Wasserbad, oder bei freiwilligem Verdunsten in trockner Luft eine weisse Krystallmasse von Monobromcitraconsäureanhydrid abschied. Hier aber existirt die Säure wenigstens, während die Xeronsäure aus der Lösung ihrer Salze frei gemacht, vielleicht einen Moment in dieser Lösung existirt, dann aber sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt. Die Xeronsäure verhält sich also genau so wie die Schweflige- und Kohlensäure.

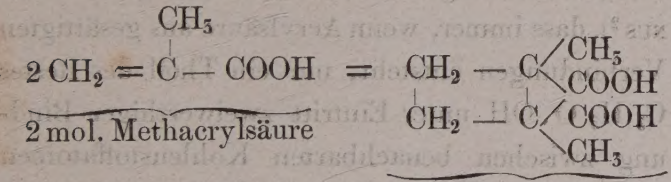
---

1) Ann. Suppl. II, 104.

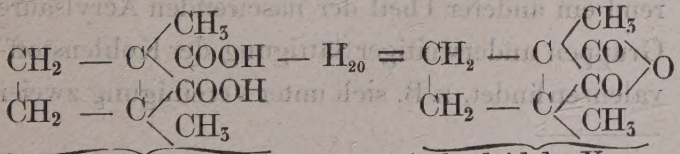
Was nun die Bildungsweise der Xeronsäure aus der Citronensäure anbelangt, so konnte bis jetzt nur, bei der doch noch nicht genügenden Kenntniss derselben, eine Hypothese aufgestellt werden. Es ist möglich, dass die Citraconsäure Kohlensäure abgibt und Methacrylsäure bildet, die aber bei der hohen Temperatur im Augenblicke ihres Freiwerdens die doppelte Bindung aufgibt, indem sich zwei Moleküle mit den freien Valenzen aneinander lagern und Xeronsäure bilden, die ihrerseits als nicht existenzfähig, Wasser abgibt und in ihr Anhydrid übergeht.



Citraconsäure — Methacrylsäure

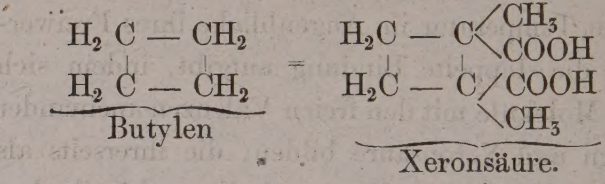


2 mol. Methacrylsäure — Xeronsäure



Xeronsäure — Anhydrid der Xeronsäure

Nach dieser Auffassung würde sich die Xeronsäure von einem Butylen ableiten, dessen vier Kohlenstoffatome benzolartig gebunden sind und in dem an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen je zwei Wasserstoffatome durch eine Methylgruppe und eine Carboxylgruppe ersetzt sind.



Die eben entwickelte Entstehung der Xeronsäure hat um so mehr Berechtigung, als es Wislicenus[1]) gelungen ist, aus den hydracrylsauren Salzen neben acrylsauren Salzen auch die der Diacrylsäure darzustellen.

„Es unterliegt keinem Zweifel, sagt Wislicenus[2]), dass immer, wenn Acrylsäure aus gesättigten Verbindungen entsteht, nur ein Theil des Restes $C_3 H_3 O . OH$ unter Eintritt zweiwerthiger Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen sich wirklich in Form dieser Molekule erhält, während ein anderer Theil der nascirenden Acrylsäure Gruppen anderweitiger Sättigung der Kohlenstoffvalenzen findet, z. B. sich unter Vereinigung zweier

1) Ann. 174, 285.
2) Ann. 174, 297.

tricarbonidischer Kerne zu einem hexacarbonidischen, zu Molekulen von doppelter Grösse gestaltet.“

Was hier von der Acrylsäure als erstes Glied der Ölsäure-Reihe beobachtet ist, warum sollte es nicht auf das zweite Glied derselben Reihe Anwendung finden?